第30卷 第4期 材 料 研 究 学 报 Vol. 30 No. 4
2016 年 4 月 CHINESE JOURNAL OF MATERIALS RESEARCH April 2016

交联聚两性离子液基材料增强 TiO_2 光催化性能的研究*

张栾栾[1] 高和军[1,2] 廖运文[1,2]

1. 化学合成与污染控制四川省重点实验室 南充 637009
2. 西华师范大学应用化学研究所 南充 637009

摘 要 在低温下,通过溶胶-凝胶法(Sol-Gel)法成功将 TiO_2 负载到聚两性离子液体基材料(CPAIL)表面,获得了高性能催化剂CPAIL@TiO_2。通过XRD, SEM, EDS, TEM, FT-IR, TGA, XPS和 N_2 吸脱附(BET)等方法对其结构进行了表征。结果表明,CPAIL@TiO_2 为单一纯相锐钛矿结构,包含有40%的 TiO_2,且其能够均匀分布在CPAIL@TiO_2 中,形成C—O—Ti键。在4次循环后,对甲基橙(MO)和亚甲基蓝(MB)光催化降解程度分别可高达97%和55%,表明CPAIL@TiO_2 具有高效的催化性能和循环性能。

关键词 复合材料, 离子液体, 二氧化钛, 溶胶凝胶法, 聚合物, 光催化

分类号 TB332 文章编号 1005-3093(2016)04-0307-07

Enhancement of Photocatalytic Activity of TiO_2 with Cross-linked Poly (amphoteric ionic liquid)

ZHANG Luanluan[1,2] GAO Hejun[1,2**] LIAO Yunwen[1,2**]

1. Chemical Synthesis and Pollution Control Key Laboratory of Sichuan Province, Nanchong 637009, China

2. Institute of Applied Chemistry, China West Normal University, Nanchong 637009, China

*Supported by the Applied Basic Research Programs of Science and Technology Department of Sichuan Province No. 2015JY0042, the Key Fund Project of Education Department of Sichuan Province No. 15ZA0147, and the Fundamental Research Funds of China West Normal University No. 14E015.

Manuscript received September 14, 2015; in revised form October 27, 2015.

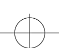
**To whom correspondence should be addressed, Tel: (0817)2692276, E-mail: hejun_gao@126.com; liao-yw@163.com

ABSTRACT A novel composite material CPAIL@TiO_2, which exhibits high photocatalytic activity, was prepared by a sol - gel method using raw materials of tetrabutoxytitanium and cross-linked poly(amphoteric ionic liquid) (CPAIL). The prepared CPAIL@TiO_2 was characterized by XRD, SEM, EDS, TEM, FT-IR, TGA and XPS. The results show that the mesoporous nanospheres of composite material CPAIL@TiO_2 contains *ca* 40% TiO_2, which is characterized as anatase. There existed chemical bands of C—O—Ti in the composite material. The CPAIL@TiO_2 shows a good photocatalytic activity and cycle performance. The photocatalytic degradation efficiencies of the CPAIL@TiO_2 could reach 97% and 55% of those of pure TiO_2 for solutions of methyl orange (MO) and methylene blue (MB) respectively. In general, the above superiority of the composite material CPAIL@TiO_2 demonstrates better prospects for applications in the field of environmental protection.

KEY WORDS composites, ionic liquid, TiO_2, sol-gel, polymer, photocatalysis

染料废水因有机物含量大、色度高、光照下稳定及致癌致突变性引起了人们的广泛关注,并研究采用多种方法用来处理染料废水,如氧化和生化处理等,但废水脱色或矿化效果均不理想[1-3]。现今环境废水排放标准越来越严格,开发和应用高级水处理技术具有重要意义。其中,光催化净化技术存在以下优点:(1)彻底的净化,它是分解而不是吸附过程;(2)广泛的净化,几乎对所有污染物都存在作用;(3)实用的净化,常温下就可进行,不需要额外条件;

* 四川省应用基础项目基金2015JY0042,四川省教育厅重点项目基金15ZA0147及西华师范大学基础项目基金14E015资助。
2015年9月14日收到初稿; 2015年10月27日收到修改稿。
本文联系人: 高和军; 廖运文, 教授
DOI: 10.11901/1005.3093.2015.511



(4) 安全的净化, 无毒副产物[4]。

二氧化钛(TiO_2)作为一种非常重要的半导体材料, 因其稳定的物理和化学性质, 得到了广泛应用[5-7]。又因其价格低廉、合成简单, 常常用来作为光催化剂处理废水。提高光催化效率的常用方法,一种是通过掺杂其他元素, 改变TiO_2的可见光吸收范围或改变其带隙; 另一种方法是改变表面区域, 这是一个提高其分解效率最简单的方法[8-11], 如调节氧缺陷, 改变结晶度, 表面氟化或引入新元素[12, 13], 拓宽了其在整个光区的吸收范围, 从而提高光催化性能。基于上述原理, 将磺酸两性离子咪唑液体引入TiO_2复合材料中, 以提高高分子材料对光生电子的捕集能力和材料电子空穴分离效率, 可增强TiO_2的光催化性能。本文重点考察复合材料CPAIL@TiO_2的结构, 探讨交联聚两性离子液基材料对TiO_2光催化性能的影响, 研究该复合材料在偶氮染料甲基橙(MO)和亚甲基蓝(MB)溶液中的光催化降解性能。

1 实验方法

1.1 CPAIL@TiO_2的合成

将一定量的1, 3-丙磺酸内酯溶于丙酮中, 其摩尔浓度为4.2 mol/L, 置于冰水中, 逐滴加入等摩尔的1-乙烯基咪唑, 室温下搅拌5 d, 得大量白色固体, 产品用丙酮洗涤数次, 室温下真空干燥, 得两性离子液体(IL)。 在250 mL的三颈烧瓶中加入上述合成的两性离子液体, 一定量的过硫酸钾为引发剂, 十二烷基磺酸钠为乳化剂, 溶于80 mL醇水溶液中, N_2保护下搅拌30 min, 升温至70℃, 加入等摩尔的二乙烯苯(DVB)溶液, 继续反应10 h, 得到的乳白色液体用甲醇破乳, 离心, 真空干燥, 制得交联聚两性离子液体CPAIL。

合成的CPAIL置于20 mL无水乙醇中, 超声使其均匀分散在溶液中, 在强烈搅拌下, 逐滴加入冰乙酸, 调节溶液pH < 3, 形成A液; 取一定量的钛酸四丁酯溶于20 mL的无水乙醇中, 剧烈搅拌, 形成澄清淡黄色液体, 即B液。将B液在持续搅拌下, 滴加到A液中。滴加完毕后升温至80℃, 逐滴加入5 mL去离子水, 此过程控制滴速大约为2 mL/min。持续控温10 h, 得黄色晶状颗粒。产品用无水乙醇和去离子水洗涤数次至中性。合成过程如下:

$$\mathrm{DVB + IL} \xrightarrow[\mathrm{EtOH{\cdot}H_2O}]{\mathrm{KPS + SDS}} \bigcirc \xrightarrow{\mathrm{TBOT}} \circledcirc$$

PDVB@TiO_2的制备: 除不加入IL外, 其余均与上述CPAIL@TiO_2的制备过程相同。

TiO_2的制备: 除不加入CPAIL外, 其余均与上述CPAIL@TiO_2的制备过程相同, 得到的颗粒高温煅烧。

1.2 光催化实验

配制相同浓度的MB, MO溶液, 分别移取50 mL溶液于光反应器中, 加入50 mg CPAIL@TiO_2粉末, 一定速率下搅拌30 min, 以达到吸脱附平衡, 以500 W可调氙灯作为光源, 每隔5 min取一次样, 样品离心, 测试上清液, 计算除去率。

2 结果与讨论

2.1 CPAIL@TiO_2的形貌和结构特征

从图1中可知实验室自制煅烧的纯TiO_2在25.4°, 37.5°, 48.1°, 53.9°, 55.2°, 62.7°, 68.8°, 70.6°, 75.2°出现特征衍射峰[14], 其在(101)晶面的衍射峰强度很高, 通过与标准卡片对比, 其结构完全符合锐钛矿型的结构, 且不存在金红石型晶相[15]。负载了CPAIL的TiO_2只在25.5°左右出现明显的衍射峰。在37.2°, 46.4°也存在较弱的衍射峰, 其他吸收峰不易被观察到。这是由于受到无定形态的高分子载体CPAIL影响, 使得TiO_2的其它衍射峰不易被观察到。

由图2a可以看出TiO_2为纳米球, 表面粗糙, 催化剂颗粒大小在50-100 nm之间。引入CPAIL后(图2b), 其形貌发生了明显变化, 不再呈现出球状结构, 这可能是由于CPAIL的引入使得TiO_2颗粒在生成过程中发生了异相反应, 从而生成了不规则颗粒。EDS分析证实C、O、Ti元素的存在, 元素比例分别为(质量分数) 30.98%、50.24%和18.78%, 说明Ti被成功负载到CPAIL上。

从图3a, b可以看到, 在CPAIL@TiO_2呈现良好的分散状态, HRTEM显示在样品中出现TiO_2(101)晶面的晶格, 其晶格间距为0.35 nm, 在网格周围存在很多分散的物质, 非网格区域证明是非晶态的CPAIL[16]。这与XRD测试中只有TiO_2的峰, 而不存在CPAIL的

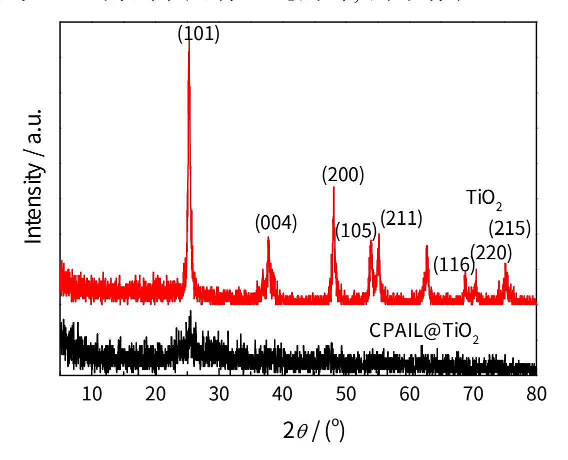


图1 CPAIL@TiO_2的XRD谱

Fig.1 XRD spectra of CPAIL@TiO_2 and TiO_2

峰相一致。图3c为Ti元素在CPAIL@TiO_2中的分布(白色部分), 元素响应信号只出现在选定区域内, Ti均匀分布在CPAIL@TiO_2中。选区原子衍射(图3d)证实, CPAIL@TiO_2中TiO_2呈纯相结构, 这同样与测定的XRD数据相吻合。

图4表明, 纯的TiO_2在室温−800 ℃下, 大约只有1.5%的质量损失。而对于CPAIL@TiO_2, 其质量损失存在3个过程: 室温-400℃, 存在明显的热分解, 但质量损失速率较慢, 大约为14%, 这可能是由于样品中ILs中官能团的降解造成的[17]; 400-600℃, 热分解速率明显加快, 这可能是CPAIL中碳骨链塌陷质量损失造成的, 此过程质量损失大约为16%; 温度高于600℃, 样品质量不再发生明显变化。

由图5a可以看出, CPAIL@TiO_2中出现的元素

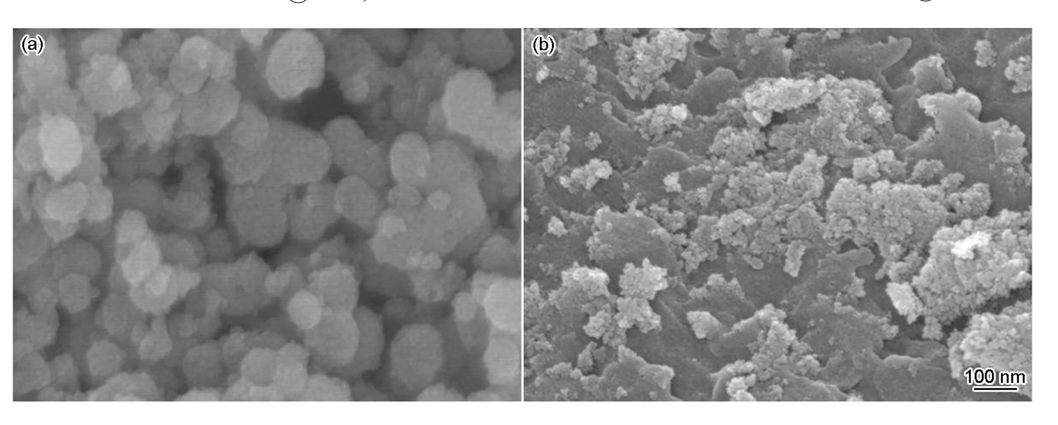


图**2** TiO_2和CPAIL@TiO_2的SEM像

Fig.2 SEM images of TiO_2 (a) and CPAIL@TiO_2 (b)

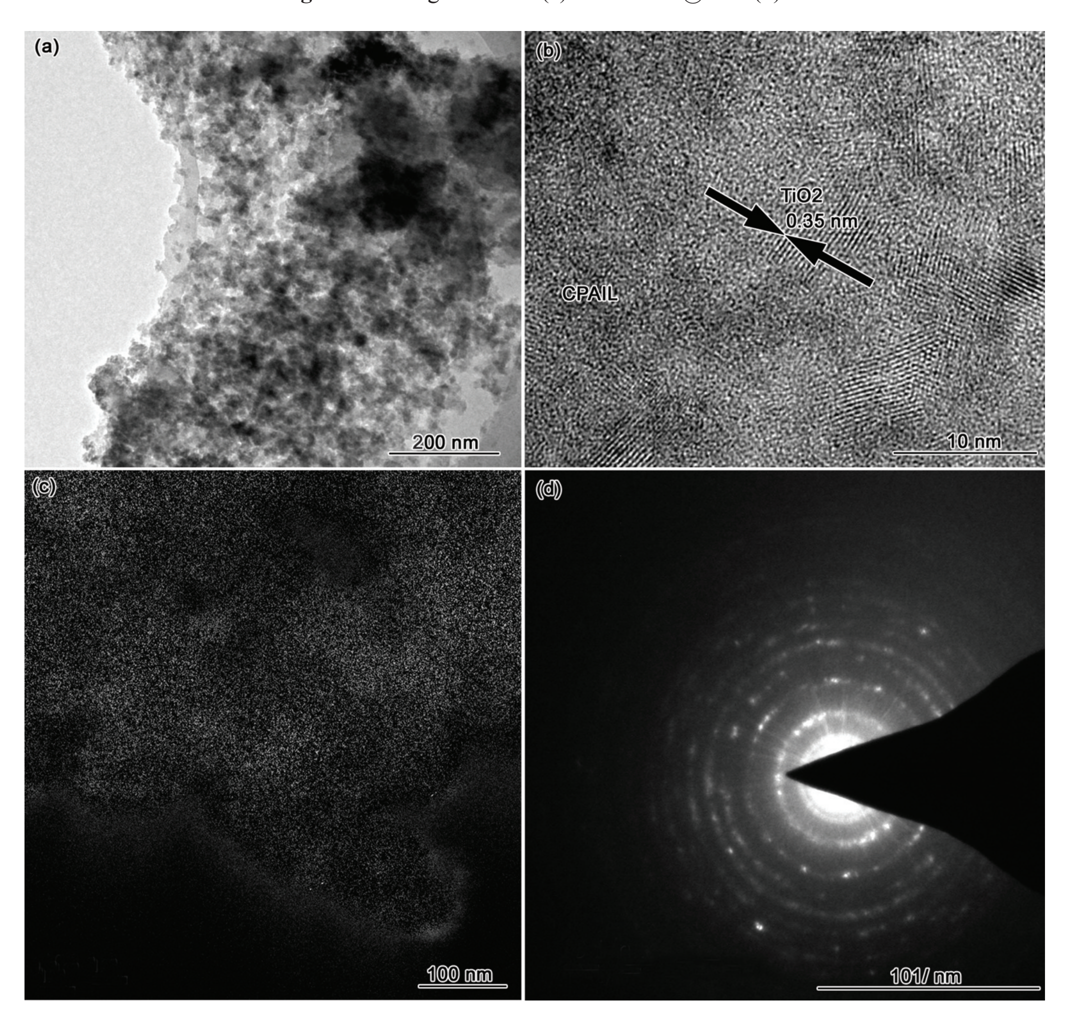


图**3** CPAIL@TiO_2的TEM像

Fig.3 TEM images of CPAIL@TiO_2, (a) TEM, (b) HRTEM, (c) distribution of Ti element, (d) selected area electron diffraction

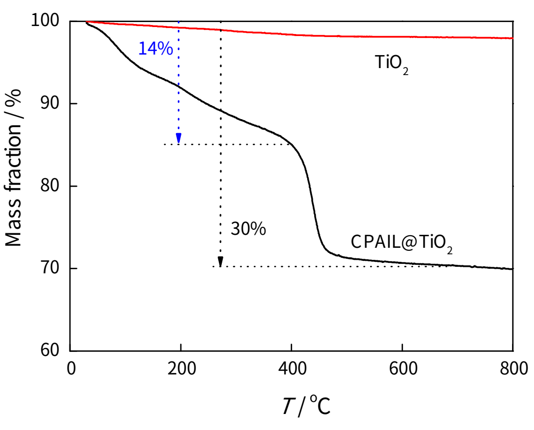


图4 CPAIL@TiO_2和TiO_2的热重分析曲线

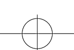
Fig.4 TGA curves of CPAIL@TiO_2 and TiO_2

的吸收峰有: C 1s, O 1s, N 1s, S 2p, Ti 2p。对于C 1s, 高分辨XPS的吸收峰出现在283.98 eV[18]。对于O元素, 在530.47 eV的吸收峰在高分辨谱图中可以拟合出3种吸收峰, 分别出现在529.25 eV, 531.40 eV, 531.98 eV, 对应于Ti—O—Ti, C—O—H, Ti—O—C键[19]。N的吸收峰出现在400.63 eV, 归因于C—N—键[20]。S的吸收峰出现在167.39 eV, 对应于—SO_3—键[21]。对于Ti元素, 高倍XPS分析显示两种吸收峰在458.14 eV和463.93 eV, 分别对应于O—Ti—O和C—Ti—O键。这说明复合材料的制备是成功的[22]。

图6为TiO_2, PDVB@TiO_2, CPAIL@TiO_2以及催化MB和MO后的红外光谱图。在所有谱线中都存

图5 CPAIL@TiO_2的XPS谱

Fig.5 XPS analysis of CPAIL@TiO_2, (a) full spectrum, (b) C 1s, (c) O 1s, (d) N 1s, (e) S 2p, (f) Ti 2p



在3420 cm^{-1}, 1628 cm^{-1}吸收峰, 这归因于材料中的水合物[23]。比较PDVB@TiO_2与TiO_2的谱线, 发现670 cm^{-1}对应苯环的特征吸收峰。2920 cm^{-1}, 2845 cm^{-1}处的峰归因于—CH_2—的伸缩振动峰。上述结果说明PDVB成功与TiO_2复合。在CPAIL@TiO_2中, 1043 cm^{-1}的吸收峰归因于—SO_3H[24], 3420 cm^{-1}的吸收峰为—NH_2的吸收峰, 出现于—OH峰的缔合[23]。2962 cm^{-1}处的吸收峰归因于—CH_3的伸缩振动。这些均可以证明CPAIL@TiO_2成功合成。同时比较光催化前后CPAIL@TiO_2的红外分析谱(图6), 发现在750 cm^{-1}以下吸收峰明显变宽变强, 这可能是部分染料或分解产物残留在了光催化剂上。

比表面积和孔径往往是影响材料光催化性能的重要因素。图7为CPAIL@TiO_2的N_2吸脱附曲线, 其比表面积达到144.99 m^2/g, 孔径为4.89 nm, 远远大于文献报道的TiO_2的比表面积(80 m^2/g)[15]。高的比表面积可有效抑制固液催化过程中的催化剂颗粒聚集, 提高CPAIL@TiO_2循环使用的效率和次数。同时, 比表面积的增加和孔径结构的变化有利于提高光生电子-空穴对从复合材料的主体向表面转移的速率, 从而提高催化效率。

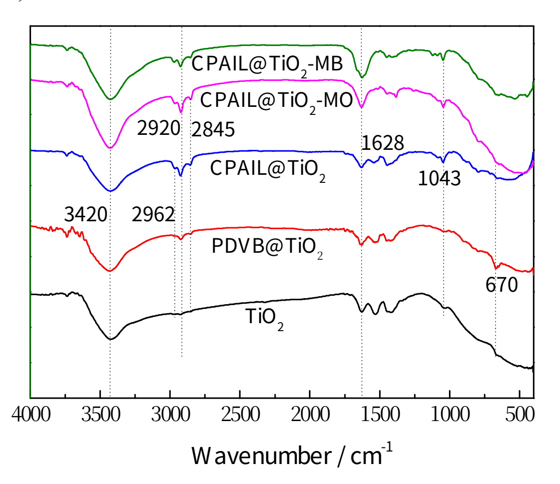


图6 光催化剂的FT-IR谱

Fig.6 FT-IR analysis of the various samples

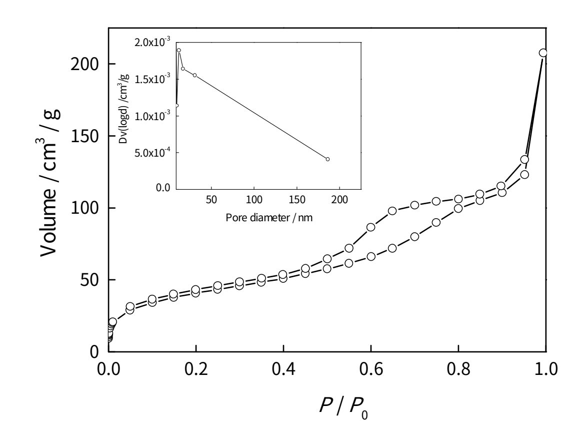


图7 CPAIL@TiO_2的N_2吸脱附曲线和BJH曲线

Fig.7 N_2 adsorption- desorption and BJH curves of CPAIL@TiO_2

2.2 CPAIL@TiO_2的光催化性能

CPAIL@TiO_2的光催化性能实验以MB和MO溶液作为模拟废水。同时, 与商用的P25进行比较。

图8为CPAIL@TiO_2对溶液中MB的光催化实验结果。可以看出, 同纯相的煅烧的TiO_2相比, PDVB@TiO_2对MB的光催化降解效果明显增强, 在45 min内达到了33%, 而TiO_2只有22%, CPAIL@TiO_2实现了55%的光催化降解, 但仍低于商用的P25。但是复合材料中TiO_2含量仅仅为P25的40%左右, 因此CPAIL@TiO_2催化效率非常高。

图9为CPAIL@TiO_2对溶液中MO的光催化实验结果。由图可知, CPAIL@TiO_2对MO的降解程度达到了97%, 与商用P25的催化效果很相近, 但其在20 min内的催化速率明显要高于P25。与上文提到对MB的催化相类似, 在45 min内PDVB@TiO_2对MO的光催化效果可达60%, 明显高于纯TiO_2(30%)的。实验表明苯环与离子液体的引入均提高了复合TiO_2的光催化性能, 这说明具有吸电子功能的苯环以及两性咪唑离子液体均有利于提高光生电子-空

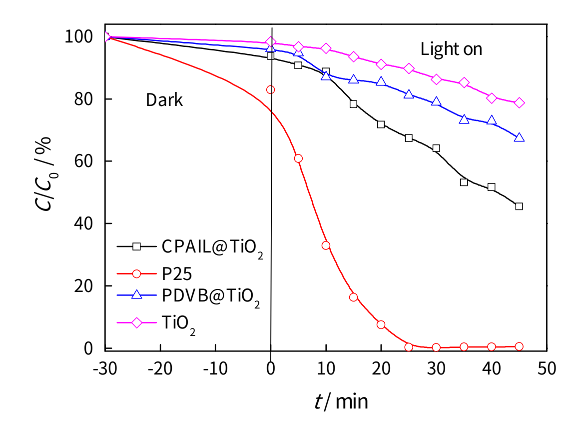


图8 MB随时间光降解过程

Fig.8 The photocatalytic degradation of MB

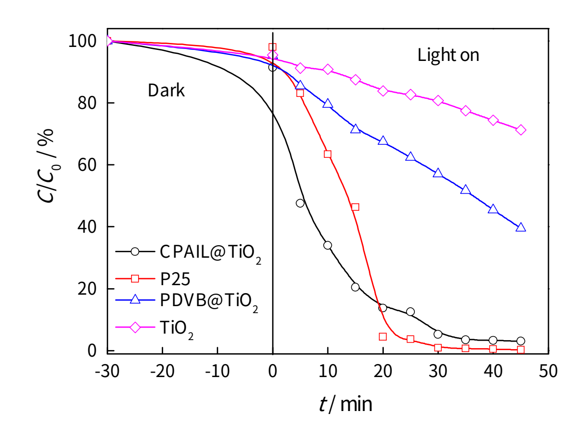


图9 MO随时间的光降解过程

Fig.9 The photocatalytic degradation of MO

穴对的分离效率, 且两者产生一定的协同作用, 从而进一步提高复合材料的光催化降解性能。$CPAIL@TiO_2$ 对 MO 和 MB 的催化过程中, 发现 $CPAIL@TiO_2$ 对偶氮染料存在良好的催化性能。但是对MB的催化性能明显要低, 这可能是由于MB的骨架结构不同于MO的线性结构, 其支链结构抑制了与苯环和离子液体之间的相互作用, 使其对MB的吸引功能下降。

为了进一步研究 $CPAIL@TiO_2$ 对染料的催化过程, 测试了纯相的 TiO_2 与负载有CPAIL的 TiO_2 的固体紫外漫反射光谱, 如图10所示。由图可知, CPAIL引入后, 样品的吸收波长向低波长方向移动。由于CPAIL中含有大量的苯环和咪唑环, 并存在大量的离域π键, 使得CPAIL与 TiO_2 之间的作用力增强, 且材料中交联聚两性离子液体的含量较大, 从而导致紫外固体漫反射的峰值移向低波长。

为了验证 $CPAIL@TiO_2$ 光催化性能的稳定性, 对MO和MB溶液的光催化降解分别进行了4次循环实验, 如图11所示。经过4次循环, $CPAIL@TiO_2$ 对MO的催化效果依然很高, 达到了90%; 而对于催化

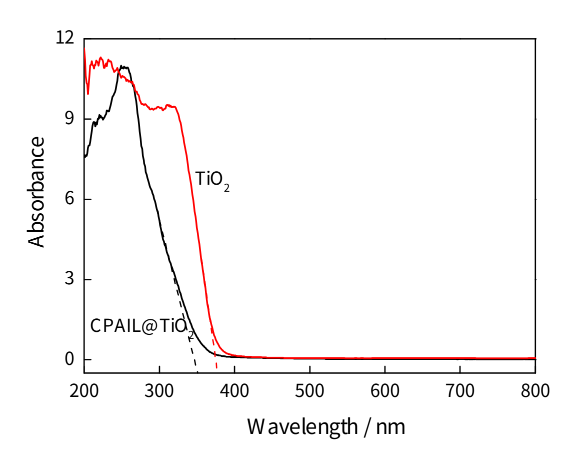


图10 纯相 TiO_2 与 $CPAIL@TiO_2$ 的固体紫外漫反射光谱
Fig.10 Solid UV-DRS of pure TiO_2 and $CPAIL@TiO_2$

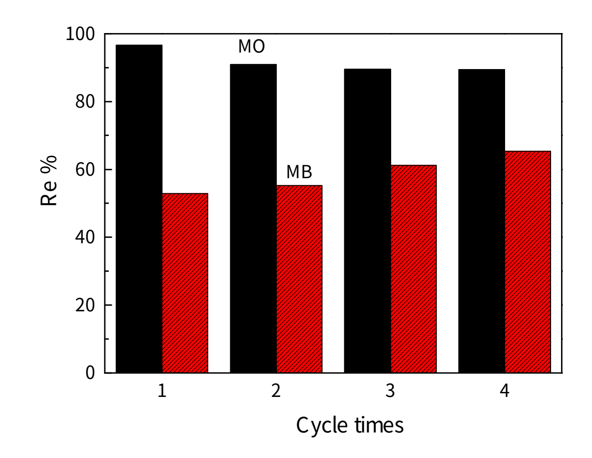


图11 MO和MB的光催化循环性能
Fig.11 The photocatalytical cycle times of MO and MB

效果较差的MB, 发现随着循环次数的增加, 对MB的催化效果存在低幅的上升, 但基本保持稳定, 这可能是由于沉积在光催化剂表面的染料或分解产物对其造成了影响。光催化循环实验表明, 合成的 $CPAIL@TiO_2$ 的光催化性能比较稳定。

3 结 论

以聚两性离子液体基材料CPAIL为掺杂相, 在醇水体系中采用Sol-Gel法成功制备了 $CPAIL@TiO_2$。结果表明, TiO_2 被成功负载到了交联聚两性离子液体体系中, 且 TiO_2 为纯的锐钛矿; CPAIL的引入大大提高了未煅烧的 TiO_2 的光催化性能和光生电子-空穴对的分离效率。CPAIL掺杂的 TiO_2 未经过煅烧, 就表现出很好的光催化性能, 从而节约了大量能源。实验表明 $CPAIL@TiO_2$ 是一种性能很好的光催化试剂。

参 考 文 献

1 DAI Shijun, DU Lin, HU Changwei, ZHANG Xinshen, Investigation on electrocatalytic degradation of methyl orange on Ti/TiO_2 anode doped with Ru-Pd, Acta Chim. Sinica, **66**, 14(2008)
(代仕均, 杜 琳, 胡常伟, 张新申, 钌-钯掺杂Ti/TiO_2阳极电催化降解甲基橙研究, 化学学报, **66**, 14(2008))

2 WANG Tianhui, LI Yuexiang, PENG Shaoqin, LV Gongxuan, LI Shuben, Activity of rare earth doped TiO_2 deposited with Pt for photocatalytic hydrogen generation, Acta Chim. Sinica, **63**, 9(2005)
(王添辉, 李越湘, 彭绍琴, 吕功煊, 李树本, 铂修饰的稀土掺杂TiO_2的光催化制氢活性, 化学学报, **63**, 9(2005))

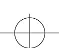
3 MST Goncalves, EMS Pinto, P. Nkeonye, AMF Oliveira-Campos, Degradation of C. I. Reactive Orange 4 and its simulated dyebath wastewater by heterogeneous photocatalysis, Dyes and Pigments, **64**, 2(2004)

4 ZOU Zhigang, ZHAO Jincai, C, FU Xianzhi, ZHANG Pengyi CHEN Jun, ZHU Hongming, YE Jinhua, Functional Materials Information, **2**, 6(2005)
(邹志刚, 赵进才, 付贤智, 张彭义, 陈 军, 朱洪明, 叶金花, 光催化材料在太阳能转换与环境净化方面的研究现状和发展趋势, 功能材料信息, **2**, 6(2005))

5 Y. Yang, G. Z. Wang, Q. Deng, H. L. Ng, Dickon, H. J. Zhao, Microwave-assisted fabrication of nanoparticulate TiO_2 microspheres for synergistic photocatalytic removal of Cr(VI) and methyl orange, ACS Applied Materials & Interfaces, **6**, 4(2014)

6 S. B. Wang, L. Pan, J. J. Song, W. B. Mi, J. J. Zou, J. J.; L. Wang, X. W. Zhang, Titanium-defected undoped anatase TiO_2 with p-type conductivity, room-temperature fFerromagnetism, and remarkable photocatalytic performance, Journal of the American Chemical Society, **137**, 8(2015)

7 E. Lira, S. Wendt, P. Huo, J. O. Hansen, R. Streber, S. Porsgaard, Y. Wei, R. Bechstein, E. Laegsgaard, F. Besenbacher, The importance of bulk Ti^{3+} defects in the oxygen chemistry on titania surfaces, Journal of the American Chemical Society, **133**, 17(2011)



8 F. T. Li, Y. Zhao, Y. J. Hao, X. J. Wang, R. H. Liu, D. S. Zhao, D. M. Chen, N- doped P25 TiO_2- amorphous Al_2O_3 composites: One-step solution combustion preparation and enhanced visible- light photocatalytic activity, Journal of Hazardous Materials, **239- 240**, 118(2012)

9 C. Cantau, T. Pigot, J. C. Dupin, S. Lacombe, N-doped TiO_2 by low temperature synthesis: Stability, photo- reactivity and singlet oxygen formation in the visible range, Journal of Photochemistry and Photobiology, A: Chemistry, **216**(s2-3), 201(2010)

10 F. Chen, W. Zou, W. Qu, J. Zhang, Photocatalytic performance of a visible light TiO_2 photocatalyst prepared by a surface chemical modification process, Catalysis Communications, **10**, 11(2009)

11 Y. L. Kuo, T. L. Su, F. C. Kung, T. Wu, Study of parameter setting and characterization of visible- light driven nitrogen- modified commercial titanium oxide photocatalysts, Journal of Hazardous Materials, **190**(1-3), 938(2011)

12 M. Wu, J. Jin, J. Liu, Z.Deng, Y. Li, O. Depairs, B. Su, LHigh photocatalytic activity enhancement of titania inverse opal films by slow photon effect induced strong light absorption, Journal of Materials Chemistry A: Materials for Energy and Sustainability, **1**, 48 (2013)

13 L. Ren, Y. Li, J. Hou, X. Zhao, C. Pan, Preparation and enhanced photocatalytic activity of TiO_2 nanocrystals with internal pores, ACS Applied Materials & Interfaces, **6**, 3(2014)

14 S. M. Oh, J. Y. Hwang, C. S. Yoon, J. Lu, K. Amine, L. Illias Belharouak, Y. K. Sun, High electrochemical performances of microsphere C- TiO_2 anode for sodium- ion battery, ACS Applied Materials & Interfaces, **6**, 14(2014)

15 T. G. Deepak, D. Subash, G. S. Anjusree, K. R. Pai, Narendra; Nair, Shantikumar V.; Nair, A. Sreekumaran, Photovoltaic property of anatase TiO_2 3- D mesoflowers, ACS Sustainable Chemistry & Engineering, **2**, 12(2014)

16 H. B. Jiang, Q. Cuan, C. Z. Wen, J. Xing, D. Wu, X. Q. Gong, C. Z. Li, H. G. Yang, Anatase TiO_2 crystals with exposed high-index facets, Angewandte Chemie, International Edition, **50**, 16(2011)

17 H. W. Zhu, Z. X. Chen, Y. Sheng, T. T. L. Thi, Flaky polyacrylic acid/aluminium composite particles prepared using in- situ polymerization, Dyes and Pigments, **86**, 2(2010)

18 H. K. Jeong, Y. P. Lee, J. W. E Lahaye, M. H. Park, K. H. An, L. J. Kim, C. W. Yang, C. Y. Park, R. S. Ruoff, Y. H. Lee, Evidence of graphitic AB stacking order of graphite oxides, Journal of the American Chemical Society, **130**, 4(2008)

19 Q. Zhang, Y. Q. He, X. G. Chen, D. H. Hu, L. J. Li, T. Yin, L. L. Ji, Structure and photocatalytic properties of TiO_2- graphene oxide intercalated composite, Chinese Science Bulletin, **56**, 3(2011)

20 N. J. Bell, Y. H. Ng, A. Du, H. Coster, S. C. Smith, R. J. Amal, Understanding the enhancement in photoelectrochemical properties of photocatalytically prepared TiO_2- reduced graphene oxide composite, Journal of Physical Chemistry C, **115**, 13(2011)

21 C. C. Su, K. F. Lin, Y. H. Lin, B. H. You, Preparation and characterization of high- surface- area titanium dioxide by sol- gel process, Journal of Porous Materials, **13**, 3/4(2006)

22 J. L. Zhang, S. Q. Cao, S. B. Xu, H. G. Yang, L. Yang, Y. Q. Song, L. Jiang, Y. Dan, Study on stability of poly(3- hexylthiophene)/titanium dioxide composites as a visible light photocatalyst, Applied Surface Science, 349(2015)

23 B. K. Nath, J. N. Ganguli, Hydrogenation with ruthenium nano particles supported on MCM- 48, Asian Journal of Science and Technology, **5**, 3(2014)

24 Q. Cheng, J. H. Sui, W. Cai, Enhanced upconversion emission in Yb^{3+} and Er^{3+} codoped $NaGdF_4$ nanocrystals by introducing Li^+ ions, Nanoscale, **4**, 3(2012)

